

Process for preparing moderate viscosity hydrogenated nitrile rubber.

Publication number: EP0419952

Publication date: 1991-04-03

Inventor: OBRECHT WERNER DR (DE); SZENTIVANYI SZOLT DR C O
BAYER (DE); WANICZEK HELMUT DR C O BAYER D (BR)

Applicant: BAYER AG (DE)

Classification:



- International: C08F8/50; C08C19/08; C08F236/00; C08F236/12; C08F8/00;
C08C19/00; C08F236/00; (IPC1-7): C08C19/08

- European: C08C19/08

Application number: EP19900117613 19900913

Priority number(s): DE19893932019 19890926

Also published as:

 JP3122103 (A)
 DE3932019 (C1)

Cited documents:

 EP0111391

Report a data error here

Abstract of EP0419952

Hydrogenated nitrile rubber can be processed by oxidative thermal degradation to give a low-viscosity product which, owing to better flow properties, is more suitable than the starting material for individual applications. The vulcanised products are distinguished by relatively high strengths.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 419 952 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90117813.1

(51) Int. Cl. 5: **C08C 19/08**

(22) Anmeldetag: 13.09.90

(30) Priorität: 26.09.89 DE 3332019

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.04.91 Patentblatt 91/14

(24) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71) Anmelder: BAYER AG

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Obrecht, Werner, Dr.
Holderbergerstrasse 108

W-4130 Moers 2(DE)

Erfinder: Szentivanyi, Szolt, Dr., c/o Bayer
Japan Ltd.

P.O. Box Shiba 159, Setwa Building, 12-16
Shiba Dalmon 1-chome, Minato-ku,
Tokyo(DE)

Erfinder: Waniczek, Helmut, Dr. c/o Bayer do
Brasil S.A.

Belfort Roxo Caixa Postal 1500
CEP 20.000 850 Rio de Janeiro(BR)

(57) Verfahren zur Herstellung von hydriertem Nitrilkauschuk mäßiger Viskosität.

(57) Hydrierter Nitrilkauschuk kann durch thermooxydativen Abbau zu einem niederviskosen Produkt verarbeitet werden, das für einzelne Anwendungen aufgrund besserer Fließfähigkeit besser als das Ausgangsprodukt geeignet ist. Die Vulkanisate zeichnen sich durch relativ hohe Festigkeiten aus.

EP 0 419 952 A1

EP 0 418 952 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HYDRIERTEM NITRILKAUSCHUK MÄSSIGER VISKOSITÄT

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydriertem Nitrilkautschuk (HNBR) mäßiger Viskosität und Infolgedessen guter Verarbeitbarkeit durch thermooxydativen Abbau von HNBR höherer Viskosität.

HNBR-Vulkanisate gelten wegen ihrer gegenüber Nitrilkautschuk (NBR) - Vulkanisaten verbesserten Öl- und Ozonbeständigkeit als hervorragende Gummis, die insbesondere dort, wo sie der Einwirkung von Hitze, Kraft- und Schmierstoffen ausgesetzt sind, vielen anderen Materialien überlegen sind. Deswegen wird HNBR beispielsweise auch als Kautschukkomponente für die Herstellung von Treibriemen (Keil- und Zahnriemen) empfohlen. Solche Artikel enthalten zur Begrenzung unerwünschter Dehnung eine verstärkende Einlage (Gewebe). Um einen bestmöglichen Verbund zwischen Vulkanisat und Verstärkungsfasern zu erzielen, muß der Kautschuk bei der Herstellung dieser Artikel so plastisch sein, daß er die Zwischenräume des Gewebes erreicht und gut ausfüllt.

Kautschuke mit niedriger Mooney-Viskosität erfüllen diese Anforderung an die Fließfähigkeit im Prinzip; zufriedenstellen können sie aber nur dann, wenn die daraus hergestellten Vulkanisate auch die geforderte Festigkeit aufweisen. Üblicherweise gilt aber, daß niedrigviskose Kautschuke zu Vulkanisaten mit geringer Festigkeit führen und Kautschuke, aus denen Vulkanisate hoher Festigkeit herstellbar sind, eine für den geschilderten Zweck zu hohe Viskosität besitzen.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, nach dem durch thermooxydativen Abbau von HNBR ein Kautschuk erhalten werden kann, der beiden Anforderungen gerecht wird; außerdem weist er einen geringen Gelgehalt auf.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hydriertem Nitrilkautschuk einer Mooney-Viskosität von 30 bis 50, vorzugsweise 30 bis 40 (ML 1 + 4) 100 °C durch thermooxydativen Abbau eines hydrierten Nitrilkautschuks einer Mooney-Viskosität von 55 bis 100 (ML 1 + 4) 100 °C bei einer Masstemperatur von 100 bis 270, vorzugsweise 140 bis 250 °C, durch Scheren mit einer Scherrate von 30 bis 5.000, vorzugsweise 50 bis 1.000 sec⁻¹, bis die gewünschte Mooney-Viskosität erreicht ist.

Den für das erfindungsgemäße Verfahren als Ausgangsprodukte einzusetzenden hydrierten Nitrilkautschuken liegen vorzugsweise Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate mit einem Gehalt an copolymerisiertem Acrylnitril von 5 bis 80, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% zugrunde. "Hydriert" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß 90 bis 98,5, vorzugsweise 95 bis 98 % der hydrierbaren C=C-Doppelbindungen hydriert sind. Der Hydriergrad kann IR-spektroskopisch bestimmt werden.

Die Hydrierung von NBR ist bekannt; US-PS 3 700 637, DE-OS 2 539 132, 3 048 008, 3 048 251, 3 227 650, 3 329 974, EP-A 111 412, FR-PS 2 540 503. Hydrierter Nitrilkautschuk zeichnet sich vor allem durch vergleichsweise hohe Stabilität gegen Oxidation aus.

Die Mooney-Viskosität wird nach DIN 53 523 bestimmt.

Geeignete Aggregate zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfassen vorzugsweise beheizbare Ein- und Mehrwellenschnecken, insbesondere Zweiwellenschnecken, mit Längen/Durchmesser-Verhältnissen von 10 bis 100, Be- und Entgasungsöffnungen und gegebenenfalls weiteren Einfüllöffnungen für Mastizierhilfsmittel. Die für die nachfolgenden Beispiele verwendete Schnecke war eine Zweiwellenschnecke mit gleichlaufenden Schnecken mit einer Länge von 120 cm, einem Zylinderdurchmesser von 3 cm und folgendem Aufbau:

- 40 Eingangszone 1 (Länge 10 cm) mit Einfüllöffnung,
- Aufheizzone 2 (Länge 10 cm),
- Dosierzone 3 (Länge 10 cm) mit Begasungsöffnung,
- Reaktionszone 4 (Länge 60 cm) mit Einfüllöffnungen in der Mitte und am Ende der Zone,
- Entgasungszone 5 (Länge 20 cm) mit Entgasungsöffnung,
- 48 Extrusionszone 6 (Länge 10 cm) mit Extrusionskopf.

Der thermooxydative Abbau verlangt die Gegenwart eines Mittels, das die durch die aufgebrachte mechanische Energie entstandenen Bruchstücke mit terminalen freien Radikalen zu stabilisieren vermag. Derartige Mittel umfassen Sauerstoff selbst, freien Sauerstoff enthaltende Gasgemische wie z.B. Luft, und Sauerstoffspender, die chemisch gebundenen Sauerstoff unter Reaktionsbedingungen abgeben, wie z.B. Peroxide, Nitrate und Chlorate. Aus Kostengründen ist Luft das bevorzugte Mittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter Verwendung von Radikalübertragungsmitteln durchgeführt, wobei Mittel mit Radikalübertragungskonstanten von

- 50 · 10⁴ bis 20.000 · 10⁴, vorzugsweise
- 100 · 10⁴ bis 200 · 10⁴, insbesondere
- 150 · 10⁴ bis 180 · 10⁴

EP 0 419 952 A1

besonders wirksam sind. Die angegebenen Werte beziehen sich auf eine Ethylenpolymerisation bei 130 °C, wie sie im Polymer Handbook, Hrsg.: J. Brandrup, E.H. Immergut, 2. Aufl., Wiley, New York 1975, aufgeführt sind. Solche Radikalübertragungsmittel umfassen Mercaptane wie die isomeren Xylylmercaptane, Thiophenole und ihre Zinksalze wie Pentachlorthiophenol, Zinkpentachlorthiophenol, β -Thionaphthol, und
5 Zink-o-benzamido-thiophenol, aromatische Disulfide wie o,o'-Dibenzamidodiphenyldisulfid; Salze gesättigter Fettsäuren, Toluol, Aceton, Tetrachlormethan, Iodoform und Cumol.

Die notwendigen Mengen hängen hauptsächlich vom gewünschten Grad des Abbaus ab und lassen sich durch einige wenige Vorversuche zuverlässig bestimmen.

Die erfindungsgemäß hergestellten niederviskosen Kautschuke lassen sich aufgrund ihrer funktionellen
10 Gruppen, die durch die Abbaureaktion entstehen, alleine mit Metalloxiden als Vulkanisiermittel, wie Magnesiumoxid und/oder Zinkoxid vulkanisieren. Die Mengen der verwendeten Vulkanisiermittel beträgt in der Regel 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk.

Die Vulkanisation kann bei Temperaturen von 100 bis 200 °C, vorzugsweise 130 bis 180 °C, gegebenenfalls unter einem Druck von 10 bis 200 bar, erfolgen.

15 Die hervorragenden Vulkanisateigenschaften werden in der Regel schon ohne Temperung erreicht, lassen sich aber durch Tempern oft noch verbessern.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

Der in den Beispielen für das Hydrierungsprodukt angegebene C=C-Restdoppelbindungsgehalt bezieht
20 sich jeweils auf 1.000 C-Atome, wobei die C-Atome der Nitrilgruppen nicht mitgezählt werden.

Beispiele

25 Allgemeine Verfahrensbeschreibung:

Die Umdrehungszahl der Schnecke variiert zwischen 40 - 60 min⁻¹, wobei zwischen 1,5 - 2,5 kg/h Produkt durchgesetzt werden. In der Aufheizzone (2) wird das Produkt erhitzt und in Zone (3) mit 200 - 700
30 Normliter Luft unter Druck (2 - 40 bar) vermischt. Danach wird das Produkt bei definierter Massetemperatur durch die Reaktionszone (4) gefördert. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Polymere entweder in der Mitte oder am Ende der Reaktionszone (4) mit weiteren Hilfsmitteln versetzt werden (s. einzelne Beispiele).

In der Entgasungszone (5) werden bei einem Druck von 10 - 500 mbar nicht umgesetzte Luft und nicht umgesetzte flüchtige Hilfsmittel aus dem Produkt entfernt. Danach wird das Produkt über einen Extrusions-
35 kopf aus der Zweiwellenschnecke ausgefahren.

Der Gelgehalt wird mittels Ultrazentrifuge bestimmt (Konzentration 5 Gew.-% in Toluol bei 25 °C).

Beispiel 1

40 Ein HNBR mit einem Gehalt an copolymerisiertem Acrylnitril von 34,3 Gew.-%, einer Mooney-Viskosität von 73 (ML 1 + 4) 100 °C und einem C=C-Restdoppelbindungsgehalt von 24 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome wird zu einem HNBR mit einer Mooney-Viskosität von 42 (ML 1 + 4) 100 °C umgearbeitet.

Hierzu werden bei einer Wellendrehzahl von 40 min⁻¹ 2,27 kg HNBR durch die Zweiwellenschnecke
45 gefördert. In der Aufheizzone (2) wird das Produkt auf eine Massetemperatur von 230 °C aufgeheizt. In Zone (3) wird Luft eindosiert (1,4 m³/h) und das Produkt in die Reaktionszone (4) weitergefördert. Am Ende der Reaktionszone (4) wird eine Lösung von 11,51 g styrolisiertem Diphenylamin in 12 l Aceton (®Vulkanox DDA der Bayer AG) in einer Menge von 180 ml/h eindosiert. Aceton und nicht umgesetzte Luft werden in der Entgasungszone (5) bei einem Druck von 40 - 50 mbar entfernt, wobei der Kautschuk auf eine
50 Massetemperatur von 180 °C aufgeheizt wird. Nach dem Austrag aus der Zweiwellenschnecke war das Produkt in Chlorbenzol löslich; der Gelgehalt betrug weniger als 4 Gew.-%.

Beispiel 2

55 Ein HNBR mit einem Gelgehalt an copolymerisiertem Acrylnitril von 34 Gew.-%, einer Mooney-Viskosität von 71 (ML 1 + 4) 100 °C und einem C=C-Restdoppelbindungsgehalt von 14 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome wird zu einem HNBR mit einer Mooney-Viskosität von 40 (ML 1 + 4) 100 °C

EP 0 419 952 A1

umgearbeitet.

Hierzu werden bei einer Umdrehungszahl der Wellen von 40 min^{-1} 2,4 kg/h HNBR durch die Zweiwellenschnecke gefördert. In der Aufheizzone (2) wird das Produkt auf eine Masstemperatur von 240°C aufgeheizt. In Zone (3) wird Luft eindosiert (1850 l/h) und das Produkt in die Reaktionszone (4) weitergefördert. Am Ende der Reaktionszone (4) wird eine Lösung von styrolisiertem Diphenylamin in Aceton (Konzentration und Menge wie in Beispiel 1) eindosiert. Aceton und nicht umgesetzte Luft werden in der Entgasungszone (5) bei einem Druck von 40 - 50 mbar entfernt, wobei der Kautschuk auf eine Masstemperatur von 180°C aufgeheizt wird. Nach dem Austrag aus der Zweiwellenschnecke war das Produkt in Chlorbenzol löslich; der Gelgehalt betrug weniger als 4 Gew.-%.

10

Beispiel 3

Ein HNBR mit einem Gelgehalt an copolymerisiertem Acrylnitril von 33,5 Gew.-%, einer Mooney-Viskosität von 72 (ML 1 + 4) 100°C und einem C=C-Restdoppelbindungsgehalt von 2,2 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome wird zu einem HNBR mit einer Mooney-Viskosität von 45 (ML 1 + 4) 100°C umgearbeitet.

Hierzu werden bei einer Umdrehungszahl der Wellen von 40 min^{-1} 2,4 kg/h HNBR durch die Zweiwellenschnecke gefördert. In der Aufheizzone (2) wird das Produkt auf eine Masstemperatur von 240°C aufgeheizt. In Zone (3) wird Luft eindosiert ($1,65 \text{ m}^3/\text{h}$) und das Produkt in die Reaktionszone (4) mit einer Temperatur von 150°C weitergefördert. Am Ende der Reaktionszone (4) wird eine Lösung von styrolisiertem Diphenylamin in Aceton (Konzentration und Menge wie in Beispiel 1) eindosiert. Aceton und nicht umgesetzte Luft werden in der Entgasungszone (5) bei einem Druck von 15 - 50 mbar entfernt, wobei der Kautschuk auf eine Masstemperatur von 180°C aufgeheizt wird. Nach dem Austrag aus der Zweiwellenschnecke als Strang war das Produkt in Chlorbenzol löslich; der Gelgehalt betrug weniger als 4 Gew.-%. Die Elementaranalyse ergab einen Gehalt an chemisch gebundenem Sauerstoff von 0,12 Gew.-%.

26

Eigenschaften

30

Je idealer die Netzstruktur, d.h. je geringer die Anzahl freier Kettenenden ist, desto höher ist die dynamische Lebensdauer eines Vulkanisats, gemessen als Zyklenzahl beim Dauerknickversuch nach DIN 53 522.

I. Im folgenden wird HNBR mit einer Mooney-Viskosität von 42 (ML 1 + 4) 100°C aus Beispiel 1 (erfindungsgemäß hergestellt) mit einem nicht erfindungsgemäß hergestellten HNBR mit einem Gehalt an copolymerisiertem Acrylnitril von 34 Gew.-%, einer Mooney-Viskosität von 70 (ML 1 + 4) 100°C und einem C=C-Restdoppelbindungsgehalt von 28 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome verglichen.

Je 100 Teile HNBR wurden mit

- 5 Teilen aromatischem Polyether,
- 0,5 Teilen Schwefel,
- 65 Teilen Ruß,
- 5 Teilen Zinkoxid,
- 1 Teil Stearinsäure,
- 3 Teilen Magnesiumoxid,
- 1,5 Teilen styrolisiertem Diphenylamin (®Vulkanox DDA der Bayer AG),
- 2 Teilen Zinksalz des Mercaptobenzthiazols,
- 2 Teilen Tetramethylthiuramdisulfid und
- 0,5 Teilen Benzthiazyl-2-cyclohexylsulfenamid

gemischt.

50

55

EP 0 419 962 A1

	Vergleich	Erfindung
Mooney-Viskosität der Mischung [(ML 1 + 4)100 °C]	120	105
Vulkameter 170 °C - t ₁₀ (min)	2,4	1,7
- t ₅₀ (min)	5,0	7,8
Vulkanisation 15 min/170 °C		
Festigkeit [MPa]	17,0	11,0
Dehnung [%]	480	430
*S 100 [MPa]	5,2	4,8
Härte (Shore A)	78	75
Lebensdauer im Dauerknickversuch, Stufe 3 [Zyklen]	<100.000	600.000

* Spannungswert bei 100 % Dehnung

Die Ergebnisse des Dauerknickversuchs zeigen, daß das Vulkanisat des erfindungsgemäß hergestellten HNBR eine idealere Netzstruktur als das Vergleichsvulkanisat besitzt.

II. Im folgenden werden Ausgangs- und End-HNBR aus Beispiel 2 mit Metalloxiden vulkanisiert. An den Vulkanisaten werden Festigkeit, Dehnung und Spannungswert bestimmte.

Je 100 Teile HNBR wurden mit

65 Teilen Ruß,

3 Teilen Zinkoxid und

3 Teilen Magnesiumoxid gemischt. Die Mischungen wurden 10 Minuten bei 150 °C vulkanisiert.

	Vergleich	Erfindung
Festigkeit [MPa]	3,2	3,8
Dehnung [%]	> 1100	550
*S 300 [MPa]	2,0	3,7

* Spannungswert bei 100 % Dehnung

Die Ergebnisse zeigen, daß eine Vulkanisation nur bei dem erfindungsgemäß hergestellten HNBR stattgefunden hat.

Ansprüche

- Verfahren zur Herstellung von hydriertem Nitrilkautschuk einer Mooney-Viskosität von 30 bis 50 (ML 1 + 4) 100 °C durch thermooxydativen Abbau eines hydrierten Nitrilkautschuks einer Mooney-Viskosität von 55 bis 100 (ML 1 + 4) 100 °C bei einer Massetemperatur von 100 bis 270 °C durch Scheren mit einer Scherrate von 30 bis 5.000 sec⁻¹, bis die gewünschte Mooney-Viskosität erreicht ist.
- Verfahren nach Anspruch 1 bei einer Massetemperatur von 140 bis 250 °C.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 7613

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.8)
A	EP-A-0 111 391 (POLYSAR LTD) "Ansprüche 1-2" -----		C 08 C 19/08
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.8)
			C 08 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 14 Januar 91	
		Prüfer VAN HUMBEECK F.W.C.	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>A: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übersetzendes Dokument</p>			